

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-96382
(P2003-96382A)

(43) 公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51) IntCl'	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 9 D 129/04		C 0 9 D 129/04	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/30	1 0 2	B 3 2 B 27/30	1 0 2 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願2001-295840(P2001-295840)

(22) 出願日 平成13年9月27日(2001.9.27)

(71) 出願人 000162113
共同印刷株式会社
東京都文京区小石川4丁目14番12号
(72) 発明者 萩尾 由美子
東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内
(72) 発明者 森中 祐理子
東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
印刷株式会社内
(74) 代理人 100096828
弁理士 渡辺 敬介 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性コーティング組成物及びガスバリア性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 ポリビニルアルコール本来の透明性と高いガスバリア性を維持し、しかも基材がポリエステルである場合でも、アンカー層を必要とせずに密着性がよく、かつ高湿度下であっても密着性を維持でき、高いガスバリア性を有する塗膜を、大量生産でき、しかも保存性に優れたガスバリア性コーティング組成物を提供する。

【解決手段】 下記A、B、C成分からなり、A成分とB成分の重量比(A/B)が100/1~100/10であるガスバリア性コーティング組成物。

A: アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含有するポリビニルアルコール。

B: アジリジン化合物。

C: 水、又は低級アルコールを添加した水。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記A, B, C成分からなり、A成分とB成分の重量比(A/B)が100/1~100/10であることを特徴とするガスバリア性コーティング組成物。

A: アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含有するポリビニルアルコール。

B: アジリジン化合物。

C: 水、又は低級アルコールを添加した水。

【請求項2】 A成分が、未変性ポリビニルアルコールを含有し、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールと未変性ポリビニルアルコールの重量比(アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール/未変性ポリビニルアルコール)が10/0~1/10であることを特徴とする請求項1に記載のガスバリア性コーティング組成物。

【請求項3】 B成分が、多官能アジリジン化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のガスバリア性コーティング組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のガスバリア性コーティング組成物の塗膜を有することを特徴とするガスバリア性フィルム。

【請求項5】 ガスバリア性コーティング組成物の塗膜がポリエステル基材上に設けられていることを特徴とする請求項4に記載のガスバリア性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリア性に優れた塗膜を形成するガスバリア性コーティング樹脂組成物及びそれを用いてガスバリア層を形成したガスバリア性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、透明なガスバリア性フィルムとしては、ガスバリア性に優れたポリビニルアルコールの溶液をプラスチックフィルムにコートしたフィルムが知られている。ポリビニルアルコールの塗膜は、プラスチックフィルムからなる基材との密着が不十分であるので、通常ポリビニルアルコールと基材との間にアンカー層が設けられて、このアンカー層上にポリビニルアルコールの塗膜がコートされている。また、ポリビニルアルコールは、湿度依存性が高く、通常2層または3層構成のラミネートフィルムとして、ポリビニルアルコールフィルムが湿度の影響を受けないようにしている。

【0003】例えば、特公平5-19580号公報には、ポリエステル成形物に、ポリビニルアルコール系樹脂の溶液をコートするにあたり、アンカーコート層を形成したガスバリア性成形物が開示されている。

【0004】しかし、上記技術では、ポリエステル成形物の耐湿性を考慮すると、ポリエステル成形物にアンカーコート層とポリビニルアルコール系樹脂層とが積層され、さらに、耐湿性を改善するために、一層を追加した

多層構成とする必要があり、その製造工程が増す欠点がある。

【0005】一方、アンカーコート層を形成しないガスバリア性フィルムとして、特開平8-245816号公報には、ポリオレフィンフィルムの表面処理にポリビニルアルコールと水性アンカー剤とを所定の割合で混合した水性コーティング剤を塗布して形成したバリア性ポリオレフィンフィルムが開示されており、水性アンカー剤として、水性イソシアネート、ポリエチレンイミンが記載されている。

【0006】しかし、上記技術は、ポリオレフィンフィルムにおけるガスバリア性に関するものであり、他のプラスチックフィルムに該技術を適用できるか否かは明確にされていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたもので、ポリビニルアルコール本来の透明性と高いガスバリア性を維持し、しかも基材がポリエステルである場合でも、アンカー層を必要とせずに密着性がよく、かつ高湿度下であっても密着性を維持でき、高いガスバリア性を有する塗膜を大量生産でき、しかも保存性に優れたガスバリア性コーティング組成物及び該組成物の塗膜を有するガスバリア性フィルムを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記A, B, C成分からなり、A成分とB成分の重量比(A/B)が100/1~100/10であることを特徴とするガスバリア性コーティング組成物を提供するものである。

【0009】A: アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含有するポリビニルアルコール。

B: アジリジン化合物。

C: 水、又は低級アルコールを添加した水。

【0010】また、上記本発明は、A成分が、未変性ポリビニルアルコールを含有し、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールと未変性ポリビニルアルコールの重量比(アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール/未変性ポリビニルアルコール)が10/0~1/10であること、B成分が、多官能アジリジン化合物であることをその好ましい態様として含むものである。

【0011】また、本発明は、上記本発明のガスバリア性コーティング組成物の塗膜を有することを特徴とするガスバリア性フィルムを提供するもので、ガスバリア性コーティング組成物の塗膜がポリエステルの基材上に設けられていることをその好ましい態様として含むものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のガスバリア性コーティング組成物は、基本的には下記A, B, C成分からなる。

【0013】A：アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含有するポリビニルアルコール。

B：アジリジン化合物。

C：水、又は低級アルコールを添加した水。

【0014】A成分としては市販のポリビニルアルコールを用いることができる。A成分として用いるポリビニルアルコールは、従来のガスバリア性コーティング組成物で用いられるポリビニルアルコールと同様に、重合度が100～5000、ケン化度70%以上のものが好ましい。重合度が低過ぎると基材に対する密着性が低下しやすく、重合度が高過ぎると粘度が高くなり過ぎて塗工性が悪くなりやすい。また、ケン化度が低過ぎるとガスバリア性が不十分となりやすい。

【0015】A成分はアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含有する。ここで、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールとは、分子内にアセトアセチル基を有するものをいう。

【0016】アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの製造方法は特に限定されないが、例えば、ポリビニルアルコールとジケテンとを公知の方法で反応して製造することができる。具体的には、ポリビニルアルコールを酢酸溶液中に分散させておき、これにジケテンを添加する方法、ポリビニルアルコールをジメチルホルムアミド、またはジオキサンなどの溶媒にあらかじめ溶解しておき、これにジケテンを添加する方法、ポリビニルアルコールにジケテンガスまたは液状ジケテンを直接接させる方法、ポリビニルアルコールのアルコール溶剤のケン化スラリーに硫酸などの酸触媒を加えてアセト酢酸エステルをエステル交換させる方法等が挙げられる。

【0017】アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの原料となるポリビニルアルコールとしては、ポリ酢酸ビニルなどポリビニルエステルの部分又は完全ケン化物のほか、酢酸ビニルを主体とし、これと他の共重合可能なモノマー、例えば不飽和カルボン酸またはその部分又は完全エステル・塩・無水物・アミド・ニトリル、不飽和スルホン酸又はその塩、炭素数2～30の α -オレフィン、ビニルエーテルなどとの共重合体をケン化した共重合変性ポリビニルアルコールやポリビニルアルコールをアセター化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化などした後変性ポリビニルアルコールも用いることができる。

【0018】原料ポリビニルアルコールの平均ケン化度は、30～100モル%であることが好ましく、より好ましくは60～100モル%、更に好ましくは80～100モル%である。また、平均重合度は、50～3000であることが好ましく、より好ましくは200～3000、更に好ましくは400～2600である。

【0019】アセトアセチル基変性量は、0.1～40モル%であることが好ましく、より好ましくは0.2～20モル%、更に好ましくは1～10モル%である。

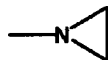
【0020】A成分としては、未変性ポリビニルアルコールを含有してもよい。この場合、塗膜と基材との密着性の観点より、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールと未変性ポリビニルアルコールの重量比（アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール／未変性ポリビニルアルコール）が10/0～1/10であることが好ましく、より好ましくは10/3～1/10である。

【0021】また、例えば、シリル基、アミノ基、硫水基、イソシアネート基、オキサゾリン基、メチロール基、ニトリル基、アセトアセチル基、カチオン基、カルボキシル基、スルホン基、燐酸基等によるアセトアセチル基変性以外の変性ポリビニルアルコールを含有してもよい。この場合も、未変性ポリビニルアルコールと同様の範囲で含有させるのが好ましい。

【0022】B成分として用いる、アジリジン化合物とは、下記のアジリジン官能基を有する化合物である。

【0023】

【化1】

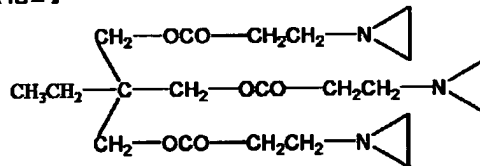


【0024】アジリジン化合物としては、多官能アジリジン化合物が好ましく、特に3つ以上のアジリジン官能基を有する多官能アジリジン化合物が、基材との密着性が良好であり、より好ましい。

【0025】B成分としては、上記のようなアジリジン化合物の1種又は2種以上を用いることができる。B成分として特に好ましいのは、下記式で表される2、2-ビスヒドロキシメチルプロパノールトリス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕であり、例えば相互薬工（株）製のTAZM、日本触媒（株）製ケミタイトPZ-33等が好適に使用できる。

【0026】

【化2】



【0027】C成分中の水（蒸留水）は溶剤であり、更にこれに低級アルコールを添加して用いることができ、これにより、塗膜乾燥時のピンホールの発生を防止しやすくなる。水に添加する低級アルコールとしては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどを挙げることができる。低級アルコールと水を混合する場合の配合比率は、重量比（低級アルコール／水）で10/90～50/50であることが好ましい。低級アルコールの添加量が少な過ぎると塗膜の乾燥時にピンホールが発生しやすくなり、逆に低級アルコールの添加量が多過ぎると塗工性が悪くなりやすくな

る。

【0028】次に、上記A、B、C成分の配合比率について説明する。

【0029】A成分とB成分の配合比率は、重量比(A/B)で100/1~100/10であり、保存性の点で、好ましくは100/1~100/8である。B成分は、得られる塗膜に耐湿性を付与し、高湿度下においても塗膜と基材の密着性を維持しやすくするためのものであるが、このB成分の配合量が多過ぎると基材の密着性が悪くなりやすく、また長期保存においてゲル化が発生する可能性がある。逆にB成分が少な過ぎると得られる塗膜の耐水性が低下して、高湿度下において塗膜が剥離しやすくなる。

【0030】C成分の配合比率は塗工条件などに応じて適宜選択すれば足るが、得られるガスバリア性コーティング組成物の固形分が1~20重量%となるようにするのが好ましく、この範囲で塗工方法等に合わせて適宜選択することができる。C成分の配合量が多過ぎると必要な厚みの塗膜が得にくくなり、逆にC成分の配合量が少な過ぎると塗工性が悪くなりやすい。

【0031】本発明に係るガスバリア性コーティング組成物は、基本的には、上述のA、B、C成分からなるものであるが、これら成分の合計量100重量部に対して10重量部以下の範囲で、本発明の効果を損わず塗布性を向上させるために、増粘剤、消泡剤、硬化触媒、濡れ性改良剤、可塑剤等を添加して用いることができる。

【0032】本発明に係るガスバリア性コーティング組成物は、基材に塗布され、ガスバリア性の塗膜を形成するものである。

【0033】基材への塗布は、例えばディップコート、スプレーコート、フローコート、ロールコート、バーコート、スピンコート、グラビアコートなど、従来行われている手法で行うことができる。塗膜の厚みは、塗作業を繁雑にすることなく、また基材との密着強度を実用レベルに保ちながら良好なガスバリア性が得られるようにする上で、0.2~7 μ m、望ましくは0.3~1.5 μ mであることが好ましい。

【0034】塗布後の塗膜の乾燥硬化は、塗膜の表面温度が50℃以上となる加熱雰囲気で行うことが好ましい。この乾燥硬化時の雰囲気温度が低すぎると、得られるガスバリア性フィルムを特に高湿度下で保存した場合に、基材と塗膜の密着力が低下しやすくなる。上記乾燥硬化時の塗膜表面の温度の上限は、基材の耐熱性にもよるが、一般的には120℃程度である。

【0035】基材としては、例えばポリエステル、ポリプロピレン、ポリカーボネイトなどの合成樹脂が好ましく、基材上に本発明のガスバリア性コーティング組成物による塗膜を形成したフィルム又はシートや、この塗膜付フィルムやシートにヒートシール層やその他の層を更に積層したフィルム又はシートは、ガスバリア性の包装

用に好適に用いることができる。特に本発明に係るガスバリア性コーティング組成物は、包装用途に多用されているポリエステルの基材上に密着性よく塗膜を形成することができ、ガスバリア性包装用途に適したフィルム又はシートが得やすい利点がある。

【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。評価は、以下の方法で行った。

【0037】(1) 組成物粘度

10 ブロックフィールド社製デジタル回転粘度計「LV DV-2t」を用いて、測定した。

【0038】(2) 組成物保存性

組成物を1日間室温保存し、状態を目視により評価した。状態に変化のないものを○、白濁しているものを△、ゲル化しているものを×とした。

【0039】(3) 塗膜付基材の評価

①透明性

20 塗膜形成前の基材と塗膜付基材を肉眼で比較することで評価した。両者の透明度にほとんど差が認められなかった場合を○、塗膜付基材の方がやや透明性が劣っている場合を△とした。

【0040】②ガスバリア性

酸素の透過性を、23℃、0%RH雰囲気下で酸素透過度測定装置(MOCON社製「OX-TRAN 2/20」)を用いて測定した。

【0041】③密着性

30 得られた塗膜付基材の塗膜面に、ポリウレタン系接着剤を用いたドライラミネートにより厚み25 μ mのCPP(未延伸ポリプロピレン)フィルムを貼り合わせ、40℃で養生した後、15mm幅に切断し、CPPフィルムと塗膜付基材のT形剥離により剥離強度を求めた。剥離強度が490mN/15mm以下のものを×とし、基材が破断してしまったもの及び剥離強度が1960mN/15mm以上となったものを○とした。

【0042】④高湿度保存性

40 密着性の評価と同様のドライラミネートを施したラミネートフィルムを温度40℃、湿度90%RHの雰囲気下に2週間放置した後、15mm幅に切断し、CPPフィルムと塗膜付基材のT形剥離により剥離強度を求めた。剥離強度が490mN/15mm以下のものを×とし、基材が破断してしまったもの及び剥離強度が1960mN/15mm以上となったものを○とした。

【0043】⑤開封性

密着性の評価と同様のドライラミネートを施したラミネートフィルムを、ヒートシーラーにてCPP同士を貼り合わせて袋を作成し、温度40℃、湿度90%RHの雰囲気下に3日間放置した後、開封して、その状態を観察した。図1(a)の様に開封したものを×とし、図1(b)の様に開封したものを○とした。

50 【0044】<実施例1~6、比較例1~3>AA-P

VA (A₁成分: アセトアセチル基変性PVA: 日本合成化学工業(株)製「Z-200」)と、PVA (A₂成分: 未変性PVA: (株)クラレ製「ボパール103」)と、C-PVA (A₃成分: カルボキシル基変性PVA: (株)クラレ製「KM-118」)と、アジリジン化合物 (B成分: 日本触媒(株)製「ケミタイトPZ-33」)と、IPAとH₂O (C成分: イソプロピルアルコールと水)を用い、表1～表2に示される配合比率でガスバリア性コーティング樹脂組成物の調製を行った。

【0045】まず、AA-PVA、PVA、C-PVAを表1～表2の配合割合でIPA/H₂O=20/80 *

* (重量比) の溶媒に溶解して6重量%溶液とし、このPVA溶液100gにアジリジン化合物を表1～表2の配合割合で加え、1時間攪拌してガスバリア性コーティング組成物を調製した。

【0046】得られたガスバリア性コーティング組成物を厚み12μmのPET (ポリエステル) フィルム (東洋紡績(株)製「E5100」)の基材上に約1μmの厚みでバーコートし、80℃のオープン中で15秒間乾燥した。

10 【0047】評価結果を表1～表2に示す。

【0048】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
組成 (重量比)	A ₁ : AA-PVA	2	2	2	2	6	1.2
	A ₂ : PVA	4	4	4	4	0	4.8
	A ₃ : C-PVA	0	0	0	0	0	0
	B: アジリジン化合物	0.18	0.6	0.3	0.06	0.18	0.18
	C: 溶媒 (IPA/H ₂ O)	94(20/80)	94(20/80)	94(20/80)	94(20/80)	94(20/80)	94(20/80)
基材		PET	PET	PET	PET	PET	PET
膜厚 (μm)		～1	～1	～1	～1	～1	～1
評価	粘度 (mPa・s)	27	27	27	27	88	22
	組成物保存性	○	△	○	○	○	○
	透明性	○	○	○	○	○	○
	ガスバリア性 (ml/m ² ・atm・day)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	高湿度保存性	○	○	○	○	○	○
	密着性	○	○	○	○	○	○
	開封性	○	○	○	○	○	○

【0049】

※ ※【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3
組成 (重量比)	A ₁ : AA-PVA	0	0	6
	A ₂ : PVA	4	6	0
	A ₃ : C-PVA	2	0	0
	B: アジリジン化合物	0.18	0.18	0
	C: 溶媒 (IPA/H ₂ O)	94(20/80)	94(20/80)	94(20/80)
基材		PET	PET	PET
膜厚 (μm)		~1	~1	~1
評価	粘度 (mPa・s)	53	19	88
	組成物保存性	○	○	○
	透明性	○	○	○
	ガスバリア性 (ml/m ² ・atm・day)	<1	<1	4
	高湿度保存性	×	×	×
	密着性	○	○	○
	密封性	○	×	×

【0050】

【発明の効果】本発明は、以上説明したとおりのものであり、次の効果を奏するものである。

【0051】(1) ポリエステルの基材に対しても、アンカー層なしで密着性よくガスバリア性塗膜を形成することができる。しかも、この塗膜は、高湿度下であっても密着性を維持できる。ポリエステルは包装材料に多用されていることから、ガスバリア性に富む包装材料が得やすい。

【0052】(2) 透明性及び耐湿性に優れる。

* 【0053】(3) 基材上に乾燥硬化した塗膜を形成する際の乾燥条件を緩やかにした場合にも、高湿度下での保存による基材との密着性の低下を生じにくく、耐熱性に劣る基材へのガスバリア層の形成が容易となり、また乾燥硬化時の温度設定が容易となる。

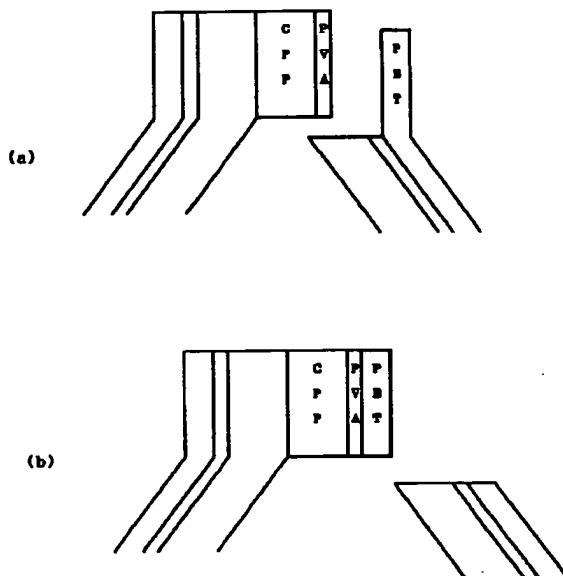
【0054】(4) 長期保存においても、ゲル化が発生せず保存性に優れる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】 密封性試験の評価方法を説明する図である。

*

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 福島 洋一
 東京都文京区小石川4丁目14番12号 共同
 印刷株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA01B AH07B AH07H AK21B
 AK41A AL06B BA02 CC00B
 GB15 JD02B JD04 JL11
 JN01 YY00B
 4J038 CE021 HA156 JA02 JB26
 KA06 MA09 NA01 NA04 NA08
 NA12 NA26 PA18 PB04 PC08